

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-239521

(43) 公開日 平成4年(1992)8月27日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 61/12	N L J	8215-4 J		
C 08 K 3/22				
5/42				
C 08 L 65/00	L N Y	8215-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数9(全5頁)

(21) 出願番号	特願平3-192250	(71) 出願人	591001248 ソルヴエイ エ コムパニー ベルギー国 ベー1050 ブリュッセル リ ユーデュ プランス アルベール 33
(22) 出願日	平成3年(1991)7月31日	(72) 発明者	エリーゼ デストリー・ケル ベルギー国 ベー1600 サン ピエートル レイウ ジヤスミーンラーン 11
(31) 優先権主張番号	09000760	(72) 発明者	エティアンヌ アンネカール ベルギー国 ベー3080 テルヴユーラン アルボレタンラーン 38
(32) 優先日	1990年7月31日	(74) 代理人	弁理士 中村 稔 (外7名)
(33) 優先権主張国	ベルギー (BE)		

(54) 【発明の名称】 置換又は未置換ピロールから誘導された導電性ポリマーの組成物、それらの製法及び用途

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 ポリピロール及び/又は置換ポリピロールから選択された導電性ポリマー、バナジウム化合物及びアニオンを含む組成物。酸化剤としてのバナジウム化合物及びアニオンを生ずる酸の存在下におけるピロール及び/又は置換ピロールの化学的な重合により前記組成物を調製する方法。

【効果】 上記組成物は、高エネルギー密度及び長いサイクル期間を有するコンデンサー型の電気化学的貯蔵系で有利に使用しうる。コンデンサーは電解質により分離されている2つの電極を含み、少くとも一方の電極は本発明による導電性ポリマーを含む組成物を含む。これらの高い比エネルギーを有する電気化学的コンデンサーは対称コンデンサー(2つの電極が同一である)又は非対称コンデンサー(2つの電極の種類が異なる)である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリピロール及び／又は置換ポリピロールから選択された導電性ポリマー、バナジウム化合物及びアニオンを含む組成物。

【請求項2】 前記バナジウム化合物が五酸化バナジウムである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記組成物の比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 前記アニオンがクロライド、オクタンスルホネート、p-トルエンスルホネート、ブチルスルホネート、メチルスルホネート及びトリフルオロメタンスルホネートから選択される請求項2又は3記載の組成物。

【請求項5】 酸化剤及び酸を含む水性反応混合物中でピロール及び／又は置換ポロールの化学的重合によりポリピロール及び／又は置換ポリピロールから選択された導電性ポリマーを含む組成物を調製する方法において、前記反応混合物が酸化剤としてバナジウム化合物を含むことを特徴とする方法。

【請求項6】 前記反応混合物がバナジウム化合物として五酸化バナジウムを含む請求項5記載の方法。

【請求項7】 前記反応混合物が少くとも一種の塩を含む請求項6記載の方法。

【請求項8】 前記使用する酸が塩酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ブチルスルホン酸及びメチルスルホン酸から選択される請求項5乃至7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 請求項1乃至4のいずれかに記載の組成物のリーフレットバッテリーにおける用途。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、少くとも一種類のバナジウム化合物及びアニオンを含む、置換又は未置換ピロールポリマーから誘導された導電性ポリマーの組成物に関する。本発明はまた、酸化剤としてのバナジウム化合物及びアニオンを生ずる酸の存在下におけるピロール及び／又は置換ピロールの化学的な重合によりこれらの組成物を調製する方法に関する。

【0002】 日本国特許第87/331,022号（日東電工株式会社）において、 H_2O_2 、 PbO_2 又は MnO_2 のような酸化剤及び HCl 又は H_2SO_4 のようなプロトン酸の存在下におけるピロールの化学的な重合によりピロールを基剤とする導電性ポリマーを調製する方法が提案された。しかしながら、高エネルギー密度及び高サイクル数を有するコンデンサー型の電気化学的貯蔵系の製造のようなある種の電気的用途には高度に成長させたモルホロジーを示す特殊な性質を有する導電性ポリマーを必要とする。

【0003】 これらの特殊な性質とは、エネルギー源供給ポータブル系に使用するための単位質量当たり及び単位容量当たりのエネルギーが高いこと、及び幅広い温度及び貯蔵条件にわたってポリマーの耐老化性が良好であるこ

10

20

30

40

50

とである。高度に成長させたモルホロジーは特に比表面積が大きいことを特徴とする。これらの性質により、導電性ポリマーを特にリーフレットバッテリーの製造に使用することが可能となる。

【0004】 更に、導電性ポリマーを含む組成物は高い導電率を示すので、可能な用途が広がる。本発明は、前述の特殊な性質を示す。ピロールを基剤とする導電性ポリマーの新規組成物を提供することを目的とする。このため、本発明はポリピロール及び／又は置換ポリピロールから選択した導電性ポリマー、バナジウム化合物及びアニオンを含む組成物に関する。バナジウム化合物は、酸化バナジウムを発生しうるいずれのバナジウム誘導体も意味する。

【0005】 酸化バナジウムは、いずれの原子価（2、3、4又は5価）の酸化バナジウムをも意味する。本発明の組成物には通常五酸化バナジウムを使用する。三酸化バナジウム、三硫酸バナジウム、オキシ二塩化バナジウム、オキシ硫酸バナジウム又はオキシリ塩化バナジウムのような、五酸化バナジウムを化学的に発生しうるいずれのその他のバナジウム化合物も使用しうる。

【0006】 ポリピロール及び／又は置換ポリピロールは、ピロール及び／又は置換ピロールから得られるいずれのポリマーを意味する。すなわち、ピロール又は置換ピロールを含むホモポリマー及びコポリマーを意味する。3位、又は3位及び4位が置換されているピロール及びN-メチルピロールが通常置換ピロールに含まれるとされている。未置換ピロールを用いた場合に最良の結果が得られた。

【0007】 本発明による組成物は通常組成物の0.1乃至9.9重量%の酸化バナジウム、好ましくは1乃至9.8%、特に好ましくは5乃至9.5%の酸化バナジウムを含む。本発明による組成物は一般的には少くとも一種の有機又は無機源のアニオンも含む。それらは一般的には、無機源のアニオンとしてはクロライド、スルフェート又はニトレートを、有機源のアニオンとしてはカルボキシレート、ホスフェート、ホスホネート、有機スルフェート、有機スルホネート、アルキルスルフェート、アルキルアリールスルフェート、アルキルスルホネート又はアルキルアリールスルホネートを含む。無機源のアニオンとしては通常クロライドを、有機源のアニオンとしてはラウレート、アセテート、トリクロロアセテート、トリフルオロアセテートのようなカルボキシレート、2-グリセロールホスフェートのようなホスフェート、フェニルホスホネートのようなホスホネート、ラウリルスルフェート、ドデシルスルフェート、オクチルスルフェート、エチルヘキシルスルフェートのようなスルフェート、p-トルエンスルホネート、ペンタデシルスルホネート、ヘキサデシルスルホネート、ドデシルベンゼンズルホネート、ポリビニルスルホネート、ポリスチレンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、メタン

スルホネート、ドデシルスルホネート、オクタンスルホネート、ブチルスルホネート、ヘキシルスルホネート又はエチルスルホネートのようなスルホネートを含む。

【0008】本発明による組成物はこれらのアニオンの一又は二種以上のこれらのアニオンの混合物を含む。好ましくは、少くとも無機源のアニオンとしてクロライドを、有機源のアニオンとしてオクタンスルホネート、p-トルエンスルホネート、ブチルスルホネート、メチルスルホネート又はトリフルオロメタンスルホネートを含む。

【0009】本発明による組成物の比表面積は通常 $5\text{m}^2/\text{g}$ より大きく、好ましくは $10\text{m}^2/\text{g}$ より大きい。本発明はまた本発明による組成物の調製法に関する。このため、本発明は、ポリビロール及び／又は置換ポリビロールから選択される導電性ポリマーを含む組成物を、酸化剤としての酸化バナジウム及び酸を含む水性反応混合物中でビロール及び／又は置換ビロールを化学的に重合することにより調製する方法に関する。

【0010】一般的にはビロール及び／又は置換ビロール 1 モル当り 0.10 乃至 5.0 モルのバナジウム化合物、通常 0.50 乃至 3.5 モル、好ましくは 0.75 乃至 2.5 モルのバナジウム化合物を使用する。反応混合物には少くとも一種の酸も通常使用する。有機又は無機の酸を一般的には使用する。使用する無機の酸は通常塩酸であり、有機の酸はカルボン酸、ホスホン酸又はスルホン酸である。通常使用する有機酸は、アニオンがラウレート、アセテート、トリクロロアセテート又はトリフルオロアセテートである酸のようなカルボン酸、アニオンがフェニルホスホネートである酸のようなホスホン酸、アニオンが p-トルエンスルホネート、ペンタデシルスルホネート、ヘキサデシルスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ポリビニルスルホネート、ポリスチレンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、メタンスルホネート、ドデシルスルホネート、オクタンスルホネート、ブチルスルホネート、ヘキシルスルホネート又はエチルスルホネートである酸のようなスルホン酸である。一種以上のこれらの酸が一般的には使用される。好ましくは塩酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ブチルスルホン酸及びメチルスルホン酸が使用される。

【0011】前述の酸の存在とは関係なく、反応混合物は塩も含みうる。使用される塩は有機源の塩又は無機源の塩である。本発明による組成物中に存在するアニオン及び本発明による方法において使用する反応混合物に導入される酸に対応する塩が一般的には使用され、それらは2-グリセロールホスフェートのようなホスフェート、ラウリルスルフェート、ドデシルスルフェート、オクチルスルフェート又はエチルヘキシルスルフェートのようなスルフェートを含む塩である。

【0012】ビロール及び／又は置換ビロール 1 モル当

10

20

30

40

50

り 0.5 乃至 2.0 モルの酸が一般的には使用される。ビロール及び／又は置換ビロール 1 モル当り 1 乃至 1.0 モルの酸の濃度の場合に最良の結果が得られた。本発明による方法は塩の不在下で実施しうる。しかしながら、本方法は塩の存在下で有利に実施される。

【0013】ビロール及び／又は置換ビロール 1 モル当り 0.01 乃至 2.0 モルの塩が一般的には使用される。ビロール及び／又は置換ビロール 1 モル当り 0.1 乃至 1.0 モルの塩の濃度の場合に最良の結果が得られた。本発明による方法は好ましくは水性混合物中で実施されるが、必要な水の量は幅広い限界の範囲内で実質的に使用する他の成分の種類に依存して変化しうる。

【0014】本方法を実施する温度は、大気圧下で実施する場合、一般的には 0 乃至 50°C、好ましくは 5 乃至 40°C である。本方法は実施する圧力はそれ自体は重要ではない。一般的には 0.1 乃至 1.0 バール、好ましくは大気圧に等しい。本発明による方法は、前述の作業条件の組合せが可能ないずれの装置又はいずれの反応器においても実施しうる。

【0015】本発明の組成物は、それらの導電率、電磁吸収及び熱伝導率のために使用しうる。特に導電性デバイスの製造のために使用しうる。従って、本発明による導電性ポリマーを含む組成物は系の充電又は放電中にカチオン又はアニオンをドーピングしうる。カチオン又はアニオンは電解質から生ずるが、組成物自体から生ずるアニオンもある。

【0016】電解質は一般的には、C⁻ がカチオンで A⁻ がアニオンである C⁻ A⁻ で表わさる導電性塩から選択される。カチオン C⁻ は通常アンモニウム、アルカリ土類金属又はアルカリ金属イオン、R₄N⁻ 及び R₄P⁻ イオン (R はたとえばエチル及びブチル基のようなアルキル基である) から選択されるが、好ましくは Li⁻ 、Na⁻ 又は K⁻ カチオン又は (Bu)₄N⁻ 又は (Et)₄N⁻ のような錯体イオンであり、好ましくはアセトニトリル、テトラヒドロフラン又はプロピレンカーポネートのような溶媒中の LiClO₄ 、 KPF₆ 、 (Bu)₄NC₁₀ 及び (Et)₄NC₁₀ の溶液の形で使用される。

【0017】アニオン A⁻ は、ClO₄⁻ 、 AsF₆⁻ 、 SbF₆⁻ 、 SO₄²⁻ 、 C₆H₅SO₄⁻ 、 BF₄⁻ 、 PF₆⁻ 、 CF₃S⁻ 、 O₃⁻ 、 I₃⁻ 、 Br⁻ 及び NO₃⁻ イオンから選択される。 ClO₄⁻ イオンの場合に最良の結果が得られた。本発明による組成物は、高エネルギー密度及び長いサイクル期間を有するコンデンサー型の電気化学的貯蔵系で有利に使用しうる。コンデンサーは電解質により分離されている 2 つの電極を含み、少くとも一方の電極は本発明による導電性ポリマーを含む組成物を含む。これらの高い比エネルギーを有する電気化学的コンデンサーは対称コンデンサー (2 つの電極が同一である) 又は非対称コンデンサー (2 つの電極の種類が異なる) である。

【0018】非対称コンデンサーの場合、異なる導電性

ポリマーにより、又はアルカリ金属又は挿入化合物により逆電極が形成される。逆電極は、置換又は未置換のポリピロール、置換又は未置換のポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレン又はアニリンポリマーを基剤とする他の導電性ポリマーのようなp-ドーピングポリマーを含みうる。

【0019】本発明による導電性ポリマーを含む組成物はまたアノード(又はカソード)がアニオン(又はカチオン)をドーピングした本発明による組成物により形成されたフィルムを含むフィルムをコーティングした電極を含む蓄電池、又は発電機電池の製造に使用しうる。本発明を以下の実施例により説明する。

【0020】実施例1

500ミリリットルの三口丸底フラスコに窒素雰囲気下で5.0g(0.027モル)の酸化バナジウムV₂O₅、及び24.3g(0.11モル)のナトリウムオクタンスルホネート及び2Nの塩酸56ミリリットルを含む水溶液75ミリリットルを入れた。

【0021】1.5ミリリットル(0.022モル)のピロールを攪拌しながら20℃において前述の反応混合物に入れた。フラスコは20℃において2時間攪拌を続けた。得られたポリマーを窒素雰囲気下で濾過し、次いで100ミリリットルの水で3回、水及びメタノールの50/50混合物100ミリリットルで3回、更に100ミリリットルのメタノールで3回洗浄した。

【0022】次いでポリマーを20℃において真空下(2670Pa、すなわち20mmHg)で一昼夜乾燥させた。2.5gの黒色粉末が得られた。この粉末を19.6×10⁷Pa(すなわち2トン/cm²)の圧力下20℃において数分間プレスした。得られたウエハーの導電率は19S/cmであった。

【0023】粉末の比表面積は49m²/gで、その孔容積は2.85cm³/gであった。導電性ポリマーを含む組成物は47%のポリピロールと19%の酸化バナジウムを含有した。転化率(未ドーピングとして計算したポリマー/モノマー)は約77重量%であった。

【0024】得られた導電性ポリマーの元素の組成はN/Cl/Sが1/0.14/0.19g原子であった。

実施例2

9.9g(0.054モル)の酸化バナジウムV₂O₅及び43g(0.22モル)のp-トルエンスルホン酸を含む水溶液150ミリリットルを窒素雰囲気下で500ミリリットルの三口丸底フラスコに入れた。

【0025】3ミリリットル(0.044モル)のピロールを攪拌しながら20℃において前述の反応混合物に入れた。フラスコは20℃において2時間攪拌を続けた。得られたポリマーを窒素雰囲気下で濾過し、次いで100ミリリットルの水で3回、水及びメタノールの50/50混合物100ミリリットルで3回、更に100ミリリットルのメタノールで3回洗浄した。

【0026】次いでポリマーを20℃において真空下(2670Pa、すなわち20mmHg)で一昼夜乾燥させた。5.6gの黒色粉末が得られた。この粉末を19.6×10⁷Pa(すなわち2トン/cm²)の圧力下20℃において数分間プレスした。得られたウエハーの導電率は32S/cmであった。

【0027】粉末の比表面積は19m²/gで、その孔容積は1.62cm³/gであった。導電性ポリマーを含む組成物は47%のポリピロールと10%の酸化バナジウムを含有した。転化率(未ドーピングとして計算したポリマー/モノマー)は約87重量%であった。

【0028】得られた導電性ポリマーの元素の組成はN/Cl/Sが1/~/0.30g原子であった。

実施例3 R(比較)

4.7g(0.054モル)のMnO₂及び150ミリリットルの0.9N塩酸を窒素雰囲気下で500ミリリットルの三口丸底フラスコに入れた。

【0029】3ミリリットル(0.044モル)のピロールを攪拌しながら20℃において前述の反応混合物に入れた。フラスコは20℃において2時間攪拌を続けた。得られたポリマーを窒素雰囲気下で濾過し、次いで100ミリリットルの水で3回、水及びメタノールの50/50混合物100ミリリットルで3回、更に100ミリリットルのメタノールで3回洗浄した。

【0030】次いでポリマーを20℃において真空下で一昼夜乾燥させた。42%の転化率(未ドーピングとして計算したポリマー/モノマー)で4.3gの黒色粉末が得られた。粉末の組成は61%のMnO₂及び32%のポリピロールであった。この粉末を19.6×10⁷Pa(すなわち2トン/cm²)の圧力下20℃において数分間プレスした。得られたウエハーの導電率は0.5S/cmであった。

【0031】粉末の比表面積は14m²/gで、その孔容積は0.65cm³/gであった。得られた導電性ポリマーの元素の組成はN/Cl/Sが1/0.28/~/g原子であった。

実施例4

9.9g(0.054モル)の酸化バナジウムV₂O₅及び2Nの塩酸113ミリリットルを含む水溶液150ミリリットルを窒素雰囲気下で500ミリリットルの三口丸底フラスコに入れた。

【0032】3ミリリットル(0.045モル)のピロールを攪拌しながら20℃において前述の反応混合物に入れた。フラスコは20℃において2時間攪拌を続けた。得られたポリマーを窒素雰囲気下で濾過し、次いで100ミリリットルの水で3回、水及びメタノールの50/50混合物100ミリリットルで3回、更に100ミリリットルのメタノールで3回洗浄した。

【0033】次いでポリマーを20℃において真空下で一昼夜乾燥させた。3.6gの黒色粉末が得られた。こ

の粉末を 19.6×10^7 Pa (すなわち 2 トン/cm²) の圧力下 20 ℃において数分間プレスした。得られたウエハーの導電率は 27 S/cm であった。粉末の比表面積は 3.8 m²/g で、その孔容積は 0.41 cm³/g であった。

【0034】導電性ポリマーを含む組成物は 7.3% のポリピロールと 9% の酸化バナジウム V₂O₅ を含有した。転化率 (未ドーピングとして計算したポリマー/モノマー) は約 8.8 重量% であった。得られた導電性ポリマーの元素の組成は N/Cl/S が 1/-/0.28/g 原子であった。

【0035】実施例 5

13.75 g (0.076 モル) の酸化バナジウム V₂O₅、及び 6.0 g (0.375 モル) のナトリウムブチルスルホネート及び 6 N の塩酸 6.2 ミリリットルを含む水溶液 250 ミリリットルを窒素雰囲気下で 500 ミリリットルの三口丸底フラスコに入れた。

【0036】5 ミリリットル (0.075 モル) のピロールを攪拌しながら 20 ℃において前述の反応混合物に入れた。フラスコは 20 ℃において 2 時間攪拌を続けた。得られたポリマーを窒素雰囲気下で濾過し、次いで 100 ミリリットルの水で 3 回、水及びメタノールの 50/50 混合物 100 ミリリットルで 3 回、更に 100 ミリリットルのメタノールで 3 回洗浄した。

【0037】次いでポリマーを 20 ℃において真空下で一昼夜乾燥させた。6.4 g の黒色粉末が得られた。この粉末を 19.6×10^7 Pa (すなわち 2 トン/cm²) の圧力下 20 ℃において数分間プレスした。得られたウエハーの導電率は 51 S/cm であった。粉末の比表面積は 5.2 m²/g で、その孔容積は 3.30 cm³/g であった。

【0038】導電性ポリマーを含む組成物は 5.6% のポリピロールと 1.5% の酸化バナジウムを含有した。転化率 (未ドーピングとして計算したポリマー/モノマー) は約 7.3 重量% であった。得られた導電性ポリマーの元素の組成は N/Cl/S が 1/-/0.14/0.19 g 原子であった。

【0039】実施例 6

27.5 g (0.15 モル) の酸化バナジウム V₂O₅ 及び 7.2 g (0.75 モル) のメチルスルホン酸を含む水溶液 500 ミリリットルを窒素雰囲気下で 1000 ミリリットルの三口丸底フラスコに入れた。10 ミリリット

ル (0.015 モル) のピロールを攪拌しながら 20 ℃において前述の反応混合物に入れた。

【0040】フラスコは 20 ℃において 2 時間攪拌を続けた。得られたポリマーを窒素雰囲気下で濾過し、次いで 100 ミリリットルの水で 3 回、水及びメタノールの 50/50 混合物 100 ミリリットルで 3 回、更に 100 ミリリットルのメタノールで 3 回洗浄した。次いでポリマーを 20 ℃において真空下で一昼夜乾燥させた。

【0041】13.2 g の黒色粉末が得られた。この粉末を 19.6×10^7 Pa (すなわち 2 トン/cm²) の圧力下 20 ℃において数分間プレスした。得られたウエハーの導電率は 51 S/cm であった。粉末の比表面積は 2.5 m²/g で、その孔容積は 1.51 cm³/g であった。導電性ポリマーを含む組成物は 5.6% のポリピロールと 1.2% の酸化バナジウムを含有した。

【0042】得られた導電性ポリマーの元素の組成は N/Cl/S が 1/-/0.27 g 原子であった。

実施例 7

3.3 g (0.018 モル) の酸化バナジウム V₂O₅ 及び 11.3 g (0.075 モル) のトリフルオロメタンスルホン酸を含む水溶液 50 ミリリットルを窒素雰囲気下で 500 ミリリットルの三口丸底フラスコに入れた。

【0043】1 ミリリットル (0.015 モル) のピロールを攪拌しながら 20 ℃において前述の反応混合物に入れた。フラスコは 20 ℃において 2 時間攪拌を続けた。得られたポリマーを窒素雰囲気下で濾過し、次いで 25 ミリリットルの水で 3 回、水及びメタノールの 50/50 混合物 25 ミリリットルで 3 回、更に 25 ミリリットルのメタノールで 3 回洗浄した。

【0044】次いでポリマーを 20 ℃において真空下で一昼夜乾燥させた。1.6 g の黒色粉末が得られた。この粉末を 19.6×10^7 Pa (すなわち 2 トン/cm²) の圧力下 20 ℃において数分間プレスした。得られたウエハーの導電率は 25 S/cm であった。粉末の比表面積は 1.9 m²/g で、その孔容積は 1.14 cm³/g であった。

【0045】導電性ポリマーを含む組成物は 5.3% のポリピロールと 6% の酸化バナジウムを含有した。得られた導電性ポリマーの元素の組成は N/Cl/S が 1/-/0.24 g 原子であった。転化率 (未ドーピングとして計算したポリマー/モノマー) は約 8.5 重量% であった。